페이지 1 / 2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-279841

(43) Date of publication of application: 20.10.1998

(51)Int.CI.

CO9D 5/16 A01N 55/08 CO9D 7/12 C09D127/06 C09D133/00 //(A01N 55/08 A01N 55:02)

(21)Application number: 09-085063

(71)Applicant: CHUGOKU MARINE PAINTS LTD

(22)Date of filing:

03.04.1997

(72)Inventor: TANAKA HIDEYUKI

OGURA YOSHIO

(54) ANTIFOULING PAINT COMPOSITION, COATING FILM FORMED FROM THIS COMPOSITION, METHOD FOR PREVENTING FOULING BY USING THIS COMPOSITION, AND HULL, UNDERWATER AND WATER-SURFACE STRUCTURES OR FISHERY MATERIAL COATED WITH THE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antifouling paint composition having an excellent antifouling effect on a hull, underwater and water-surface structures, etc., and excellent in storage stability by blending pyridine-triphenylborane, copper rhodanide, and an inorganic dehydrating agent and/or zinc pyrithione.

SOLUTION: This composition contains usually 0.5-20 wt.% pyridine-triphenylborane, 0.5-30 wt.% copper rhodanide, 0.5-10 wt.% inorganic dehydrating agent (suitably gypsum anhydride and a synthetic zeolite based adsorbent), and 0.1-10 wt.% zinc pyrithione. Desirably, the composition also contains 5-20 wt.% base resin(s) comprising a vinyl resin and/or a silylated resin. In addition to the base resin(s), a water-soluble resin comprising, e.g. rosin or a monocarboxylic acid resin (or its salt), etc., may be blended in an amount of about 2-15 wt.% on a solid basis with the composition. The use of pyrindine-triphenylborane and copper rhodanide together as the constituents gives a synergistic effect so that the composition reveals an antifouling performance superior to that in the case wherein these constituents are each used alone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279841

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

料株式会社内 (72)発明者 小 倉 義 雄								
A 0 1 N 55/08 C 0 9 D 7/12 127/06 133/00 審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 14 頁) 最終頁に記 (21)出願番号 特願平9-85063 (71)出願人 390033628 中国強料株式会社 広島県広島市中区紙屋町二丁目1番22年 (72)発明者 田 中 秀 幸 広島県大竹市明治新関1番地の7 中国 料株式会社内 (72)発明者 小 倉 義 雄 広島県大竹市明治新関1番地の7 中国	識別記号		FΙ					
C 0 9 D 7/12 Z 127/06 133/00 審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 14 頁) 最終頁に影響査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 14 頁) 最終頁に影響を表現の数 9 OL (全 14 頁) 最終頁に表現の数 9 OL (全 14 頁) 最終頁に表現の表現の数 9 OL (全 14 頁) 最終頁に表現の表現の数 9 OL (全 14 頁) 最終頁に表現の表現の表現の表現の表現の表現の表現の表現の表現の表現の表現の表現の表現の表			COS	9 D	5/16			
127/06 127/06 133/00 133/00 133/00 審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 14 頁) 最終頁に記 (21)出願番号 特願平9-85063 (71)出願人 390033628 中国強料株式会社 広島県広島市中区紙屋町二丁目1番22号 (72)発明者 田 中 秀 幸 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国料株式会社内 (72)発明者 小 倉 義 雄 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国			A 0	1 N 5	5/08			
133/00 審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 14 頁) 最終頁に記(21)出願番号 特願平9-85063 (71)出願人 390033628 中国強料株式会社 広島県広島市中区紙屋町二丁目1番22号 (72)発明者 田 中 秀 幸 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国料株式会社内 (72)発明者 小 倉 義 雄 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国			C 0 9	9 D	7/12		Z	
審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 14 頁) 最終頁に記 (21)出顧番号 特願平9-85063 (71)出願人 390033628 中国詮料株式会社 広島県広島市中区紙屋町二丁目1番22号 (72)発明者 田 中 秀 幸 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国 料株式会社内 (72)発明者 小 倉 義 雄 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国				12	7/06			
審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 14 頁) 最終頁に記 (21)出願番号 特願平9-85063 (71)出願人 390033628 中国強料株式会社 広島県広島市中区紙屋町二丁目1番22号 (72)発明者 田 中 秀 幸 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国 料株式会社内 (72)発明者 小 倉 義 雄 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国				13	3/00			
中国強料株式会社 (22)出願日 平成9年(1997)4月3日 広島県広島市中区紙屋町二丁目1番22年 (72)発明者 田 中 秀 幸 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国 料株式会社内 (72)発明者 小 倉 養 雄 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国		審査請求	未請求	請求功	の数9	OL	(全 14 頁)	最終頁に続く
(72)発明者 田 中 秀 幸 広島県大竹市明治新関1番地の7 中国 料株式会社内 (72)発明者 小 倉 養 雄 広島県大竹市明治新関1番地の7 中国	特顧平9-85063		(71)	出願人			会社	
広島県大竹市明治新関1番地の7 中国 科株式会社内 (72)発明者 小 倉 銭 雄 広島県大竹市明治新関1番地の7 中国	平成9年(1997)4月3日				広島県	広島市	中区紙屋町二	丁目1番22号
科株式会社内 (72)発明者 小 倉 義 雄 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国			(72)	発明者	田中	秀	幸	
広島県大竹市明治新開1番地の7 中国								地の7 中国登
WHITE STATE OF THE			(72)	発明者	小 倉	裁	雄	
料株式会社内					広島県	大竹市	明治新開1番	地の7 中国塗
					料株式	会社内		
(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎			(74)	代理人	弁理士	鈴木	俊一郎	
		特顧平9-85063	審査請求 特願平9-85063	(72) を	C09D A01N 5 C09D 12 13 審查請求 未請求 請求項 特願平9-85063 (71)出願人 平成9年(1997)4月3日 (72)発明者	C 0 9 D 5/16 A 0 1 N 55/08 C 0 9 D 7/12 127/06 133/00 審査請求 未請求 請求項の数 9 特願平9-85063 (71)出願人 390033 中国验 広島県 科株式 (72)発明者 由 中 広島県 科株式 (72)発明者 小 倉 広島県 科株式	C 0 9 D 5/16 A 0 1 N 55/08 C 0 9 D 7/12 127/06 133/00 審査請求 未請求 請求項の数 9 OL 特顧平9-85063 (71) 出願人 390033628 中国強料株式 広島県広島市 (72) 発明者 田 中 秀 広島県大竹市料株式会社内 (72)発明者 小 倉 養 広島県大竹市料株式会社内	C 0 9 D 5/16 A 0 1 N 55/08 C 0 9 D 7/12 Z 127/06 133/00 審査請求 請求項の数 9 OL (全 14 頁) 特顧平9-85063 (71)出顧人 390033628 中国強科株式会社 広島県広島市中区紙屋町二 (72)発明者 田 中 秀 幸 広島県大竹市明治新開 1番料株式会社内 (72)発明者 小 倉 養 雄 広島県大竹市明治新開 1番料株式会社内

(54) 【発明の名称】 防汚塗料組成物、この防汚塗料組成物から形成されている塗膜および骸防汚塗料組成物を用いた 防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材

(57)【要約】

【解決手段】本発明は、ビリジンートリフェニルボランとロダン銅と、無機脱水剤および/またはジンクビリチオンとを含有する防汚塗料組成物、この防汚塗料組成物から形成されている塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材である。

【効果】本発明の防汚塗料組成物は、優れた防汚性を示すと同時に、貯蔵・保存安定性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ピリジン-トリフェニルボランと、ロダン 銅と、無機脱水剤および/またはジンクピリチオンとを 含有することを特徴とする防汚塗料組成物。

【請求項2】前記ピリジンートリフェニルボランが、防 汚塗料組成物中に0.5~20重量%の量で含有され、 かつロダン銅が、防汚塗料組成物中に0.5~30重量 %の量で含有されていることを特徴とする請求項1に記 載の防汚塗料組成物。

【請求項3】前記無機脱水剤が、無水石膏および/または合成ゼオライト系吸着剤であり、かつ該無機脱水剤が、防汚塗料組成物中に0.5~10重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の防汚塗料組成物。

【請求項4】前記ジンクピリチオンが、防汚塗料組成物中に0.1~10重量%の量で含有されることを特徴とする請求項1に防汚塗料組成物。

【請求項5】前記防汚塗料組成物中に基材樹脂として、 ビニル系樹脂および/またはシリル系樹脂を5~20重 量%の範囲内の量で含有されていることを特徴とする請 求項1乃至請求項4のいずれかの項記載の防汚塗料組成 物。

【請求項6】前記防汚塗料組成物中に、さらにロジン、 モノカルボン酸樹脂またはこれらの塩のいずれかの水溶 性樹脂が含有されていることを特徴とする請求項1また は請求項5に記載の防汚塗料組成物。

【請求項7】請求項1~6の何れかに記載の防汚塗料組成物から形成されている塗膜。

【請求項8】請求項1~6の何れかに記載の防汚塗料組成物を用いることを特徴とする船体、水中・水上構造物または漁業資材の防汚方法。

【請求項9】請求項1~6の何れかに記載の防汚塗料組成物からなる塗膜にて船体、水中・水上構造物または漁業資材の表面が被覆されていることを特徴とする船体、水中・水上構造物または漁業資材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】本発明は、防汚塗料組成物、この防 汚塗料組成物から形成されている塗膜および該防汚塗料 組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船 体、水中・水上構造物または漁業資材に関する。

【0002】さらに詳しくは、本発明は、アオサ、フジッボ等の水棲生物の付着を防止できるなど防汚性に優れ、耐変色性に優れ、さらに貯蔵安定性も良好な防汚塗料組成物、この防汚塗料組成物から形成されている塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材に関する。

[0003]

【発明の技術的背景】船底、水上・水中構造物、漁網な

どは、水中に長期間さらされることにより、その表面に、貝、フジツボ等の動物類、ノリ(海苔)等の藻類、あるいはバクテリア類などの各種水棲生物が付着・繁殖すると、外観が損ねられ、その機能が害されることがある。

【0004】特に船底にこのような水棲生物が付着・繁殖すると、船全体の表面粗度が増加し、船速の低下、燃費の拡大などを招く虞が高い。また、このような水棲生物を船底から取り除くには、ドックにおける多大な労力、作業時間が必要となる。また、バクテリア類が水中構造物などに付着・繁殖しスライム(ヘドロ状物)が付着すると、これらが腐敗し、その物性が劣化し寿命が著しく低下する等の被害が生ずる虞がある。

【0005】このため従来では、船底など専ら水中に浸漬するような部位での上記のような被害を防止するとの観点のみから、各種防汚塗料の研究開発がなされてきた。換言すれば、従来では船体の水線部や水中構造物の喫水線近傍などのように、直射日光の照射と海水中への浸漬との交互条件が繰り返される部位であり、人目に触れるため美観も求められる部位に塗布するとの観点からの塗料の研究開発は行われていなかった。

【〇〇〇6】船体の水線部などは、上記のように人目に触れる部分であり美観の点から白色塗装されることが多いが、この水線部は、海水中への浸漬と、海面上に露出し強烈な直射日光の照射とが繰り返される部分であるため、塗料中に防汚剤として配合されるCu2Oの酸化等により、この水線部が僅かに緑変あるいは黒変するなど変色しても、著しく美観を損なってしまう。

【0007】従来、船底など専ら水中に浸漬する部位へ の水棲生物などの付着被害を防止すべく、船底などには 種々の防汚塗料が塗布されている。このような防汚塗料 としては、例えば、トリブチル錫メタクリレートとメチ ルメタクリレート等との共重合体と、亜酸化銅(Cu2 O)とを含有する錫ポリマー型防汚塗料が挙げられる。 この防汚塗料中の該共重合体は、海水中で加水分解され てビストリブチル錫オキサイド(トリブチル錫エーテ ル、Bu₃Sn-O-SnBu₃: Buはブチル基) あるい はトリプチル錫ハロゲン化物 (Bu₃SnX:Xはハロ ゲン原子) 等の有機錫化合物を放出して防汚効果を発揮 するとともに、加水分解された共重合体自身も水溶性化 して海水中に溶解していく「加水分解性自己研磨型塗 料」であるため、船底塗装表面は、樹脂残渣が残らず、 常に活性な表面を保つことができる。特にアルミニウム 合金を素材とする船体においては、現在もこのタイプの 防汚塗料が多く使用されているのが現状である。

【0008】しかしながら、このような有機錫化合物は、毒性が強く、海洋汚染、奇形魚類の発生、食物連鎖による生態系への悪影響などが懸念され、これに代わり得るような、錫を含有しない防汚塗料の開発が求められていた。

リー型防汚塗料)としては、例えば、特開平4-264 170号公報、特開平4-264169号公報、特開平 4-264168号公報に記載のシリルエステル系防汚 塗料が挙げられる。しかしながら、これらの公報におい ては、水中への浸漬と直射日光の照射とが繰返されるよ うな環境下での耐変色性については何等教示されていな い。またこれらの防汚塗料には、特開平6-15794 1号公報、特開平6-157940号公報などにも教示 されているように防汚性に劣るとの問題点もあった。 【0010】また、例えば、上記特開平6-15794 1号公報、特開平6-157940号公報などにも記載 されているように、従来では、防汚塗料には、防汚性の 点から亜酸化銅(Cu2〇)が25~50重量%程度の 量で含有されていることが多い(例:特開平6-157 941号公報の実施例6~8では、塗料組成物175重 量部中に亜酸化銅が50.0重量部(28.6重量 %)).

【0009】このような錫を含有しない防汚塗料(錫フ

【0011】しかしながら、これら公報に記載されているような、亜酸化銅が多量に配合された錫フリー型防汚塗料を例えば船舶等の水線部に塗布すると、得られた塗膜は、前述したように海水と太陽光線とに繰り返して接すると変色し易いという問題点があった。

【0012】また、特開平7-291813号公報には、1~25重量%のピリジンートリフェニルボランを有効成分として含有する腔腸動物付着防止用漁網防汚剤、および該ピリジンートリフェニルボランに加えて、さらに1,3-ジシアノテトラクロロベンゼンと2-(チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾールと、それぞれ特定の式で示されるテトラアルキルチウラムジスルフィドと2,3-ジクロロマレイミド類とジチオカルバミン酸金属塩とフェノール類とピリチオン金属塩とを含有する腔腸動物付着防止用漁網防汚剤が記載され、またこれら成分に加えて溶出調整剤が含まれたものが記載されている。該溶出調整剤としては、ロジン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂等が挙げられている。また、その実施例には、ピリチオン銅が配合された態様が示されている。

【0013】該公報に記載の腔腸動物付着防止用漁網防汚剤では、上述したような従来の錫フリー型防汚塗料と比較すれば防汚効果の向上は認められるが、前述したような錫ポリマー型防汚塗料と比較すると、防汚性に劣っており、求められる防汚性能には達していない。

【0014】このように従来は、防汚性に優れ、長期間 にわたり塗工直後の鮮やかな色調が保持できるような耐 変色性に優れ、さらに貯蔵安定性に優れた錫フリー型防 汚塗料は見出されていない。

【0015】また、特開平9-3366号公報には、ピリジン-トリフェニルボランを第1の有効成分として含み、第2の有効成分が、マンガニーズスチレンビスジチ

オカーバメート、ジンクエチレンビスジチオカーバメート、ビスジメチルジチオカルバモイルジンクエチレンビスジチオカーバメート、亜酸化銅、チオシアン酸銅、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)、N-(フルオロジクロロメチルチオ)-フタルイミド、N-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N,N'-ジメチル-N-フェニルスルファミド、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソチアゾリン-3-オン、2,3,5,6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジンおよび3-ヨード-2-プロピニルブチルカーバメートよりなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である水中防汚塗料が記載されている。

【0016】防汚塗料では、水妻生物が付着せず、かつ 環境を汚染しない程度の量で少量ずつ溶出するようにし なければならない。ところが、ピリジン-トリフェニル ボランと、他の防汚剤、特に銅化合物とを組み合わせて 使用すると、銅イオンの影響でピリジン-トリフェニル ボランが短期間で分解するため、防汚作用が比較的短期 間で急速に低下することがある。このように銅イオン等 の影響によってピリジン-トリフェニルボランのような 防汚剤が短期間で分解することは、塗料全体の防汚性能 が短期間で減失することは勿論、過剰に溶出した防汚成 分は近傍の環境汚染の一時的な要因となることも考えら れる。また、防汚塗料は、水棲成分の付着を防止するこ とから、この防汚塗料が被塗装物の最外側面を形成する ので、船舶等の被塗装物の外観は防汚塗料によって決定 される。従って、防汚塗料によって形成される塗膜は均 一でかつ美麗でなければならない。

【0017】本発明者はピリジン-トリフェニルボランおよびロダン銅を併用することによって優れた防汚性能及び美観が維持できることに着目し、従来は短期間でピリジン-トリフェニルボランが分解するため実用が困難であったが、これに無機脱水剤および/またはジンクピリチオンを併用することによって長期間貯蔵安定性を確保することが達成できるとの知見を得て本発明を完成した。

[0018]

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、優れた防汚効果を有すると共に貯蔵安定性に優れた防汚塗料組成物を提供することを目的としている。さらに本発明は、防汚性に優れた防汚塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材を提供することを目的としている。

[0019]

【発明の概要】本発明に係る防汚塗料組成物は、ピリジンートリフェニルボランと、ロダン銅と、無機脱水剤および/またはジンクピリチオンとを含有することを特徴としている。

【0020】本発明に係る防汚塗膜は、上記いずれかの 防汚塗料組成物から形成されている。本発明に係る船 体、水中・水上構造物または漁業資材の防汚方法は、上 記いずれかの防汚塗料組成物を用いることを特徴として いる。

【0021】本発明に係る船体、水中・水上構造物また は漁業資材は、上記いずれかの防汚塗料組成物からなる 塗膜にて船体、水中・水上構造物または漁業資材の表面 が被覆されていることを特徴としている。

【0022】防汚塗料組成物において、本発明で採用するように、ピリジンートリフェニルボランと、ロダン銅と、無機脱水剤および/またはジンクピリチオンとを併用することにより、防汚剤であるピリジンートリフェニルボランとロダン銅とが相乗的に作用して、それぞれの防汚剤を単独で用いた場合よりも高い防汚効果を示すと共に、無機脱水剤および/またはジンクピリチオンの使用によって、上記の防汚剤を含有する塗料組成物を長期間貯蔵あるいは保存した場合であっても、防汚成分が安定に維持されるため、本発明の防汚塗料組成物は、優れた保存安定性・貯蔵安定性を示す。

【0023】また、上記のような本発明に係る一液タイプの防汚塗料組成物によれば、環境汚染の虞が少なく、防汚性に優れ、しかも耐変色性(すなわち、喫水線の変動などにより繰返して直射日光に晒されたり、水中に浸漬されたりすることによっても変色しにくいこと)に優れた塗膜を形成できる。

【0024】さらに、本発明の防汚塗料組成物によれば、上記効果に加えて、さらに船体がアルミニウム合金で製造された船舶へも、アルミニウム合金製の船体を腐食させることが少ないという大きな利点がある。

[0025]

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る防汚塗料組成物について具体的に説明する。

[防汚塗料組成物] 本発明に係る防汚塗料組成物は、ピリジンートリフェニルボランと、ロダン銅と、無機脱水剤および/またはジンクピリチオンとを含有している。【0026】[ピリジンートリフェニルボラン] このピリジンートリフェニルボランは、下記式 [I]で示される。

[0027]

【化1】

. . . . []

【0028】このようなピリジンートリフェニルボランの粒子径は、通常、特に限定されないが、本発明においては、その平均粒子径が0.1~10μmであることが好ましい。このような粒子径のピリジンートリフェニルボランを用いると、得られる防汚塗料組成物は、長期懸

濁分散性(沈降防止能、貯蔵安定性)に優れ、長期保管により該成分がもし沈降してしまった場合にも攪拌すれば容易に再分散でき(すなわち、再分散性に優れ)、しかも該防汚塗料組成物を用いて塗布形成された塗膜(防汚塗膜)は、防汚性に優れるため好ましい。

【0029】 [<u>ロダン銅(ロダン化銅)</u>] ロダン銅(ロ ダン化銅)は、チオシアン酸銅とも言い、式:「CuS CN. Cu (SCN),」で示される。

【0030】このようなロダン銅の平均粒子径は、通常、0.1~10μm、好ましくは0.5~5μm程度である。ロダン銅の平均粒子径は、塗膜組成物の粘度および防汚性能の観点からこの範囲にあることが望ましい

【0031】上記のようにピリジンートリフェニルボランとロダン銅とを併用することにより、これらの防汚成分を単独で使用した場合よりの高い防汚効果を示す。ピリジンートリフェニルボランとロダン銅とは、通常は1:10~10:1の重量比、好ましくは1:5~5:1の重量比で配合される。上記のような量比でピリジンートリフェニルボランとロダン銅とを配合することにより、特に優れた相乗効果を示す。

【0032】[無機脱水剤]無機脱水剤を使用することにより本発明の防汚塗料組成物の貯蔵安定性を一層向上させることができる。このような無機脱水剤としては、無水石膏(CaSO4)、合成ゼオライト系吸着剤(例;商品名:モレキュラーシーブ等)、オルソギ酸メチル、オルソ酢酸メチル等のオルソエステル類、オルソほう酸エステル、シリケート類やイソシアネート類(例;商品名:アディティブTI)等が挙げられ、無水石膏、合成ゼオライト系吸着剤(特にモレキュラーシーブ)が好ましく、特に無水石膏が好ましく用いられる。このような無機脱水剤は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0033】 [ジンクピリチオン] ジンクピリチオン (2-ピリミジンチオール-1-オキシド亜鉛) は、下記式 [II] で示される。

[0034]

【化2】

$$\sum_{N=0}^{S} Z_{N}$$

· · · [[1]]

【0035】このようなジンクピリチオンの平均粒子径は、 $0.5\sim5\mu$ mであることが好ましい。本発明に係る防汚塗料組成物には、前記ピリジン-トリフェニルボランは、通常、 $1\sim20$ 重量%、好ましくは5 ~15 重

量%の量で含有される。ピリジンートリフェニルボラン の配合割合は、防汚塗料組成物の防汚性能および塗料粘 度の観点から、この範囲にあることが望ましい。ロダン 銅は、通常、0.5~30重量%、好ましくは1~30 重量%、特に好ましくは10~20重量%の量で含有さ れていることが望ましい。ロダン銅の配合割合は、塗料 粘度および形成された塗膜の防汚性の観点からこの範囲 にあることが望ましい。また無機脱水剤を使用する場 合、使用する脱水剤の種類によってその配合量は異なる が、例えば無水石膏を使用する場合には、この無水石膏 は通常は0.5~10重量%、好ましくは0.8~8重量 %の量で含有されていることが望ましい。また、無機脱 水剤として例えば合成ゼオライト系吸着剤を使用する場 合には、通常、0.2~5重量%、好ましくは0.3~4 重量%の量で配合されることが望ましい。無機脱水剤の 配合割合は、塗料の貯蔵安定性および適切な粘度維持の 観点からこの範囲にあることが望ましい。上記ジンクピ リチオンを配合する場合、このジンクピリチオンは、通 常は、0.1~10重量%、好ましくは1~3重量%の 量で含有されることが望ましい。ジンクピリチオンの配 合割合は、塗料の貯蔵安定性および適切な粘度維持の観 点からこの範囲にあることが望ましい。なお、無機脱水 剤とジンクピリチオンとを併用する場合には、無機脱水 剤とジンクピリチオンとは、通常は1:10~10:1 の重量比、好ましくは1:5~5:1の重量比で配合さ れる。上記のような量比で無機脱水剤とジンクピリチオ ンとを配合することにより、貯蔵・保存安定性が特に良 好になる。

【0036】本発明に係る防汚塗料組成物に使用される基材樹脂としては、防汚塗料に通常使用されている樹脂を用いることができ、ビニル系樹脂、アクリル亜鉛ポリマー、シリル系樹脂を使用することが好ましく、さらにこれらと水溶性樹脂とを併用することが特に好ましい。【0037】ビニル系樹脂としては、例えば、塩化ビニル系共重合樹脂、塩化ゴム(樹脂)、塩素化オレフィン樹脂、スチレン・ブタジエン共重合樹脂、アクリル樹脂等が挙げられ、塩化ビニル系共重合樹脂、スチレン・ブタジエン共重合樹脂、アクリル樹脂が好ましく用いられる。

【0038】塩化ビニル系共重合樹脂としては、具体的には、例えば、

(数) 平均分子量が10000~35000]、

②塩化ビニル・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合樹脂 [塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコール(重量比)=80~90/11~4/9~6で、(数)平均分子量が25000~4000]、

③塩化ビニル・ビニルi-ブチルエーテル共重合樹脂 [塩化ビニル/ビニルi-ブチルエーテル(重量比)=75~

25/55~45で、(数) 平均分子量が15000~2000]、

●塩化ビニル・プロピオン酸ビニル共重合樹脂[塩化ビニル/プロピオン酸ビニル(重量比)=70~50/30~50で、(数)平均分子量が15000~200○3等が挙げられる。

【0039】上記スチレン・ブタジエン共重合樹脂としては、スチレン/ブタジエン(重量比)が、90~98/10~2で、(数)平均分子量が100000~10000程度のものが用いられる。

【0040】アクリル樹脂としては、(a) (メタ) アクリル酸および/またはそのエステルを(共)重合してなる樹脂 [数平均分子量:50000~5000程度のもの]、(b) (メタ) アクリル酸および/またはそのエステルと、これら以外の各種アクリル系単量体(例:アクリルアミド、アクリル酸グリシジル)、ビニル単量体(例:エチレン)、スチレン等とを共重合してなる樹脂 [主成分の(メタ) アクリル酸 (エステル) 含量:95~60重量%、分子量:50000~5000]、等が挙げられる。

【0041】これらのビニル系樹脂は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらのビニル系樹脂は、防汚塗料組成物中に固形分換算で、好ましくは、1~12重量%、さらに好ましくは2~8重量%の量で含有されていることが望ましい。ビニル樹脂の配合割合は、塗膜物性および防汚性能の観点からこの範囲にあることが望ましい。

【0042】シリル系樹脂は、通常は、原料モノマーの 一部としてシリル化された(メタ)アクリル系単量体 [例:(メタ)アクリル酸アルキルシリルエステル]を 用いて形成された重合体である。ここでシリル基には、 通常1~3個のアルキル基が結合している。このアルキ ル基の炭素数1~7であることが好ましい。このような シリル化された(メタ)アクリル系単量体の例として は、(メタ)アクリル酸トリメチルシリルエステル、 (メタ) アクリル酸トリエチルシリルエステル、(メ タ) アクリル酸トリプロピルシリルエステル、(メタ) アクリル酸トリブチルシリルエステル等のように同一の アルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルシリル エステル; (メタ) アクリル酸ジメチルプロピルシリル エステル、(メタ) アクリル酸モノメチルジプロピルシ リルエステル、(メタ)アクリル酸メチルエチルプロピ ルシリルエステル等のように異なるアルキル基を有する (メタ) アクリル酸シリルエステルなどが挙げられる。 このような (メタ) アクリル酸アルキルシリルエステル のうちでは、特に (メタ) アクリル酸トリアルキルシリ ルエステルは、合成が容易であり、あるいはこのような トリアルキルシリルエステルを用いてなる防汚塗料組成 物は、造膜性がよく、貯蔵安定性がよく、さらに、研掃 性が制御しやすいことから好ましく用いられる。

【0043】 このような (メタ) アクリル酸アルキルシ リルエステルと共重合体を形成する他のモノマーとして は、任意の重合性不飽和化合物(エチレン性不飽和単量 体)を用いることができ、このような重合性不飽和化合 物としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸 メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、 (メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ) ア クリル酸アルキルエステル、スチレン、α-メチルスチ レン等のスチレン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル 等のビニルエステル類などを挙げることができ、好まし くは、メタアクリル酸メチルエステル (MMA) が用い られる。このようなMMAは、通常、30重量%以上、 好ましくは、50重量%以上の量で共重合される。この ような量でMMAを含有してなる共重合体では、ガラス 転移温度(Tg)が、例えば30~60℃と高く、防汚 塗料組成物からなる塗膜が所期の強度を有する。

【0044】本発明において、基材樹脂としてクマロン 樹脂を使用することもできる。このクマロン樹脂は、ク マロン成分単位、インデン成分単位、スチレン成分単位 を主鎖に含む共重合体である。なお、このクマロン樹脂 は、末端がフェノールで変性されていてもよく、また、 このクマロン樹脂中の芳香族環の少なくとも一部が水素 添加されていてもよい。このクマロン樹脂には、数平均 分子量が200~300の液状品と、数平均分子量が6 00~800の固形品とがあり、本発明では液状品、固 形品のいずれをも使用することができる。本発明で使用 されるクマロン樹脂の内、液状品の粘度(25℃)は通 常は5~20ポイズの範囲内にあり、固形品の軟化温度 は通常は90~120℃である。クマロン樹脂は、トル エン、キシレン、メチルエチルケトン(MEK)、メチ ルイソブチルケトン(MIBK)などに溶解するので、 本発明の防汚塗料組成物中に安定に溶解する。

【0045】また、本発明では、上記の基材樹脂に加えて、水溶性樹脂(溶解性樹脂)を配合することもできる。ここで水溶性樹脂としては、ロジン(ロジンWW)、モノカルボン酸(例:炭素数9~19程度の脂肪酸、ナフテン酸)およびその塩(例:Cu、Zn、Ca塩等)を配合することができる。特にロジンを使用することががましい。ロジンには、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどがあるが、本発明ではいずれをも使用することができる。これらの水溶性樹脂は、防汚塗料組成物中に固形分換算で、好ましくは、2~15重量%、さらに好ましくは4~12重量%の量で含有されていることが望ましい。水溶性樹脂の配合制合は、塗膜の防汚性能および耐水性能の観点からこの範囲にあることが望ましい。

【0046】なお、本発明の防汚塗料組成物中における 基材樹脂を形成する上記樹脂成分の合計の含有率は、通 常は、5~20重量%、好ましくは6~18重量%の範 囲内にある。

【0047】ピリジンートリフェニルボランと、ロダン 銅と、無機脱水剤および/またはジンクピリチオンとを 含有する本発明の防汚塗料組成物は、ピリジンートリフェニルボランとロダン銅とが相乗的に作用して優れた防 汚性を示すと共に、無機脱水剤および/またはジンクピリチオンによって防汚塗料の保存・貯蔵安定性が向上する

【0048】このような本発明に係る防汚塗料組成物は、いわゆる錫フリー型防汚塗料であり、この塗料組成物からなる塗膜は、環境汚染の虞が少なく(低公害タイプ)であり、しかも水中微生物・動植物(例:スライム、藻、フジツボなど)の付着繁殖に対して優れた防汚性能を発揮し、耐変色性に優れ塗工後長期間に亘って優れた美観を保持でき、船舶、漁網、水中・水上構造物等種々の用途に好適に使用でき、さらに貯蔵安定性に優れている。

【0049】さらに詳説すると、船体等の没水部には、前述したように、従来、防汚剤として亜酸化銅(Cu₂O)が25~50重量%程度の量で配合された防汚塗料が塗布されることが多い。従って、鮮明色を得ることができず、さらに白色防汚塗料中のCu₂Oの酸化などにより変色(黒変、緑変)し易いなどの大きな欠点があった。これに対して本発明に係る防汚塗料組成物からなる塗膜では、鮮明色を得ることができると共に、耐変色性にも優れ、例えば、白色塗装面であっても、黒変、緑変などの変色は殆ど生ぜず、塗工直後の鮮やか色調が長期間保持できる。

【0050】また、本発明の防汚塗料組成物は、防汚成分としてロダン銅のような銅化合物を含有していても、ピリジン-トリフェニルボランの分解を制御できる。また、銅化合物を含有する場合であっても、アルミニウム合金からなる船体を腐食させることが少ない。

【0051】 [防汚塗料組成物の製造] このような防汚塗料組成物は、従来より公知の方法を適宜利用することにより製造することができ、例えば、上記ピリジンートリフェニルボランおよびロダン銅と、無機脱水剤および/またはジンクピリチオンと、必要によりビニル系樹脂、水溶性樹脂、酸化チタン等の着色顔料、任意量のタレ止め・沈降防止剤、可塑剤、溶剤(例:キシレン)などとを所定の割合で一度にあるいは任意の順序で加えて機拌・混合し、溶媒に分散すればよい。

【0052】 [その他の配合成分] このような本発明に係る防汚塗料組成物は、上記ピリジンートリフェニルボランとロダン銅と、無機脱水剤および/またはジンクピリチオンと、さらに必要により配合されるビニル系樹脂、水溶性樹脂の他に、後述するような可塑剤、タレ止め・沈降防止剤、顔料などを含んでいてもよい。

【 0 0 5 3 】 可塑剤としては、T C P (トリクレジルフ ォスフェート) 、塩化パラフィン、ポリビニルエチルエ ーテルなどが使用できる。タレ止め・沈降防止剤としては、有機粘度系A1、Ca、Znのステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩などの塩類、ポリエチレンワックス、アミドワックス、水添ヒマシ油ワックス系、ポリアマイドワックス系および両者の混合物、合成微粉シリカ、酸化ポリエチレン系ワックス、合成微粉シリカ、酸化ポリエチレン系ワックス、有機粘度系が用いられる。

【0054】顔料としては、従来公知の有機系、無機系 の各種顔料 (例:チタン白、ベンガラ)を用いることが できる。なお、染料等の各種着色剤も含まれていてもよ い。また、本発明の防汚塗料組成物には、他の有機防汚 剤を配合することもできる。他の有機防汚剤の例として は、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿酸(商品名:DC MU)、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド(商品 名:IT-354)、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノSトリアジン(商品名:イルガ ロール1051)、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3(2 H) イソチアゾリン(商品名:ケーソン930)、テト ラクロロイソフタロニトリル(商品名:N-96)、2-ピリジンチオール-1-オキシド銅塩(商品名:銅ピリチ オン)、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニ ル) ピリジン(商品名: テンシルS-100) などが挙 げられる。

【0055】本発明の防汚塗料では、上記のような成分は、溶剤に溶解若しくは分散している。ここで使用される溶剤としては、例えば、脂肪族系、芳香族系(例:キシレン、トルエン等)、ケトン系、エステル系、エーテル系など、通常、防汚塗料に配合されるような各種溶剤が用いられる。

【0056】上記のような防汚塗料組成物を水中構造物 (例:火力・原子力発電所の給排水口)、湾岸道路、海 底トンネル、港湾設備、運河・水路等のような各種海洋 土木工事の汚泥拡散防止膜、船舶、漁業資材(例:ロー プ、漁網、浮き子)などの各種成形体の表面に常法に従 って1回~複数回塗布すれば、鮮明色で、耐変色性、防 汚性に優れた防汚塗膜被覆船体または水中構造物などが 得られる。

【0057】すなわちこのような本発明に係る防汚塗料 組成物を各種成形体の表面に塗布硬化してなる防汚塗膜 は、アオサ、フジツボ、アオノリ、セルプラ、カキ、フ サコケムシ等の水棲生物の付着を防止できるなど防汚性 に優れ、美観、耐変色性などに優れている。

【0058】特に、該防汚塗料組成物はアルミニウム合金、FRP、鋼鉄、木などを素材とする船舶の船体没水部表面に塗布すれば、上記水棲生物の付着が防止でき、船舶の運航速度低下の防止、燃費の増大防止を図ることができる。また該防汚塗料組成物を水線部に塗布し防汚塗膜を形成すれば、防汚性に優れるのみならず、該水線

部が海水中への浸漬と太陽光の照射とを繰り返し受けても変色せず、塗工直後の鮮やかな色調そのままの美観を長期間保持できる。また例えば、該防汚塗料組成物を海中構造物表面に塗布すれば、海中生物の付着防止を図ることができ、該構造物の機能、美観を長期間維持でき、漁網に塗布すれば、漁網の網目の閉塞を防止できる。

【0059】なお、この本発明に係る防汚塗料組成物は、直接漁網に塗布してもよく、また予め防錆剤、プライマーなどの下地材が塗布された船体または水中構造物等の表面に塗布してもよい。さらには、既に従来の防汚塗料による塗装が行なわれ、あるいは本発明の防汚塗料組成物による塗装が行われている船体、水中構造物等の表面に、補修用として本発明の防汚塗料組成物を上塗りしてもよい。このようにして船体、水中構造物等の表面に形成された防汚塗膜の厚さは特に限定されないが、例えば、30~150μm/回程度である。

[0060]

【発明の効果】本発明に係る防汚塗料組成物によれば、 ピリジンートリフェニルボランとロダン銅とを含有する ことにより両者が相乗的に作用してこれらを単独で使用 した場合よりも優れた防汚性能が発現すると共に、無機 脱水剤および/またはジンクピリチオンを用いることに より本発明の防汚塗料組成物の貯蔵・保存安定性が長期 間維持できる。

【0061】本発明に係る防汚塗料組成物によれば、防汚性、鮮明度、耐変色性に優れた防汚塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材が得られる。

【0062】さらに、本発明の防汚塗料組成物は、アルミニウム合金製の船体などに塗設しても、アルミニウム合金製の船体などを腐食させることが少ないという特性を有している。

[0063]

【実施例】以下、本発明について、実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこのような実施例により何等限定されるものではない。

【0064】以下の実施例、比較例において「%」は、特にその意に反しない限り、「重量%」の意味である。下記の実施例、比較例における試験方法は、以下のとおり。

【0065】(1) 防汚性能試験(静置浸海防汚性試験) (試験片の作製)予め防錆塗料を塗布した塗板(サイズ:300mm×100mm×2.3mm)の塗膜表面に乾燥膜厚が100μm/コートになるように各例の防汚塗料組成物をスプレーで2回塗布して防汚性能試験用試験片を作製した。

【0066】(試験方法)広島湾の海上筏において、試験片を海水面から1.5m水中に沈めた位置に固定して12ヶ月にわたり、静置浸海防汚性試験を行なった。そして試験片を海水中に静置してから1ヶ月、3ヶ月、6

ヶ月、9ヶ月、12ヶ月経過時に試験片を観察し、各試 験片における海中生物の付着率(付着面積率%)を求め た。

【0067】(2) 貯蔵安定性試験

塗料製造後、40℃の恒温機で7日、14日、1ヶ月、 3ヶ月保管した後、塗料中のピリジントリフェニルボラ ン含有量を測定した。測定方法はIRスペクトルにより 行った。

【0068】以下の実施例、比較例で用いた成分は、下 記のとおり。

[トリアルキルシリルアクリレート (共) 重合体の製造例]

(共重合体S-1の製造) 攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、加熱・冷却ジャケットを備えた反応容器にキシレン100部を仕込み窒素気流下で90℃の温度条件に加熱攪拌を行った。

【0069】同温度を保持しつつ滴下装置より、上記反応器内にトリブチルシリルメタクリレート40部、メチルメタクリレート60部および重合開始剤の2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.2部の混合物を4時間

かけて滴下した。

【0070】その後同温度で4時間攪拌を続けて無色透明の共重合体溶液S-1を得た。得られた共重合体溶液S-1を105℃で3時間加熱した後の加熱残分は49.9重量%であり、GPCによる残存モノマーの定量結果より各モノマーの95重量%以上は、共重合体中に組み込まれ、反応中の重合率変化は各モノマーでほぼ等しく、これらのモノマーから誘導される各成分単位はほぼそれぞれ用いられたモノマー量比で、ランダムに配列しているものと考えられる。

【0071】またこの共重合体溶液S-1中の共重合体(加熱残分)S-1のガラス転移温度(Tg)は51℃であり、共重合体溶液S-1の25℃における粘度は295cpsであり、GPC測定による数平均分子量(Mn)は11200であり、重量平均分子量(Mw)は21200であった。

[0072]

【実施例1】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製し た。

1 7/6 1 · 2 the /th th 1/8 c 4 miles	
ピリジン-トリフェニルボラン [北興化学工業(株)製]	15%
ロダン銅(防汚剤)	2%
無水石膏	1 %
ジンクピリチオン	1 %
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂	5%
[BASF社製、商品名ラロフレックスMP-15、	
固形分100重量%、(略号番号:MP-15)]	
TCP(可塑剤)(トリクレジルフォスフェート)	2%
酸化チタン(着色剤)	20%
[堺化学工業(株)製、商品名チタンR-5 N]	
亜鉛華3号(堺化学(株)製、酸化亜鉛3号)	10%
ベントン34 [NLケミカルズ (株) 製]	1 %
エロジール200[日本アエロジル(株)製]	1 %
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	27%
(合計:	100%

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験(静置浸海 防汚性試験)、貯蔵安定性試験を行った。

【0073】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表1に示す。

[0074]

【実施例2】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ピリジンートリフェニルボラン	10%
ロダン銅	20%
無水石膏	1 %
ジンクピリチオン	1 %
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂	
(略号番号:MP-15)	5%
TPC	2%
亜鉛華(堺化学(株)製、酸化亜鉛3号)	10%

フタロシアニンブルー S-2010 (大日精化(株)製)	5%
ベントン34	1 %
エロジール200	1 %
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	29%
(소화・	100%

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、貯蔵安定 性試験を行った。

【0075】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定

性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

【実施例3】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製し た。

合組成を併せて表1に示す。

[0076]

ピリジンートリフェニルボラン	5%
ロダン銅	25%
無水石膏	1 %
ジンクピリチオン	1 %
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂	
(略号番号:MP-15)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1 %
エロジール200	1 %
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	29%
(合計:	100%

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、貯蔵安定 性試験を行った。

【0077】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定 性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

ロダン銅

ピリジンートリフェニルボラン

合組成を併せて表1に示す。

[0078]

【実施例4】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製し

10%

20%

ジンクピリチオン	2%
ロジンWW	10%
メチルメタクリレート・ブチルメタクリレート共重合樹脂	5%
[ローム&ハース社製、商品名パラロイトB-66、	
固形分100重量%、(略号番号:B-66)]	
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1 %
エロジール200	1 %
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	29%
(会計・	100%

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、貯蔵安定 性試験を行った。

【0079】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定 性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

> ピリジンートリフェニルボラン ロダン銅

合組成を併せて表1に示す。

[0080]

【実施例5】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製し た。

> 10% 20%

* 细心无痛	1%
・ 無水石膏 ジンクピリチオン	1%
ロジンWW	10%
	5%
塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂	7.7.7
[ユニオン・カーバイド・コーポレー:	
商品名VYHH、固形分100重量:	
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1 %
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	20%
キシレン	1 4%
	(合計: 100%)
上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、貯蔵安定	合組成を併せて表1に示す。
性試験を行った。	[0082]
【0081】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定	【実施例6】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製し
性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配	た。
ピリジン-トリフェニルボラン	10%
ロダン銅	20%
無水石膏	2%
ナフテン酸亜鉛	10%
メチルメタクリレート・イソブチルメ	タクリレート共重合樹脂
(略号番号:B-66)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1 %
エロジール200	1 %
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	29%
4000	(合計: 100%)
上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、貯蔵安定	合組成を併せて表1に示す。
生試験を行った。	[0084]
【0083】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定	【実施例7】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製し
性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配	た。
ピリジンートリフェニルボラン	10%
ロダン銅	20%
無水石膏	1%
無小石膏 ジンクピリチオン	3%
	10%
ロジンWW	
メチルメタクリレート・イソブチルメ	
(略号番号:B-66)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	
ベントン34	1%
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	5%

キシレン

27%

(合計: 100%)

【実施例8】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製し

【比較例1】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製し

合組成を併せて表1に示す。

合組成を併せて表1に示す。

[0088]

[0086]

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、貯蔵安定 性試験を行った。

【0085】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定 性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

ピリジン-トリフェニルボラン		10%
ロダン銅		20%
無水石膏		1 %
ジンクピリチオン		1 %
スチレンブタジエン共重合体樹脂		5%
ロジンWW		10%
TCP		2%
亜鉛華3号		10%
フタロシアニンブルー S-2010		5%
ベントン34		1 %
エロジール200		1 %
キシレン		34%
	(<u>合計:</u>	100%)

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、貯蔵安定 性試験を行った。

【0087】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定

性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

ピリジンートリフェニルボラン	10%
ロダン銅	20%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂	
(略号番号:MP-15)	5%
TCP	2%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
亜鉛華3号	10%
ベントン34	1 %
エロジール200	1 %
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	31%
(<u>合計:</u>	100%)

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、貯蔵安定 性試験を行った。

【0089】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定 性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表2に示す。

[0090]

【比較例2】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製し

ピリジン-トリフェニルボラン	15%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂	
(略号番号:MP-15)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1 %
エロジール200	1 %
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	46%

(合計: 100%)

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、貯蔵安定

性試験を行った。

【0091】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定 性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配 合組成を併せて表2に示す。

[0092]

【比較例3】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製し た。

2 0 0/

ロダン銅	30%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂	5%
(略号番号:MP-15)	
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1 %
エロジール200	1 %
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	31%
/ A = L .	1 0 0 0 0 / 1

(合計: 100%)

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、貯蔵安定 性試験を行った。

合組成を併せて表2に示す。

[0094]

【表1】

【0093】防汚性能試験結果を表3に示し、貯蔵安定

性試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

表 1 (防 円 数 料 組 成 物 の 配 合 組 成) 実 施 例 (単位: 重量 %) 配合成分 と。リシ、フトリフェニルネ、ラン 1 5 1 0 5 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 ロダン側 2 0 2 5 2 0 2 0 2 0 2 0 2 2 0 無水石膏 1 1 1 1 2 1 1 **ジンクピリチオン** 1 1 1 2 1 3 1 ロジン 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 塩化ピニか・ピニカイツフ・チルエーテル 5 5 5 メテルメクタリレート・イソン チルメタクリレート 共富会報報 5 塩化土 計画 計画 スチレンプタジエン共 重 合 体 樹 脂 _ _ _ 5 1 0 ナフテン酸亜鉛 2 2 T C P 2 2 2 2 2 2 酸 化 チ タ ン(着色剤) 2 0 79ロシアニンフ ル- S-2010 5 5 5 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 亜鉛睾 3 号 ペントン 8 4 エロジール 2 0 0 メチルイソブチルケトン 1 1 1 1 1 1 5 5 2 0 5 5 キシレン 27 29 29 29 1 4 2 9 2 7 3 4

【表2】

[0095]

	表 2	? (防	汚	盐	Ħ	鰛	啟	绐	Ø	R	査	組.	成)
--	-----	-----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	---	---

	(単位:整量別)		
配合成分	1	2	8
Ł* リシ* ソトリフェニルキ* ラフ	1 0	1 5	
ロダン鋼	2 0	-	3 0
夏酸化铜	-	-	-
無水石膏	-	1	-
ジンクピリチオン	-		-
シ、フタエチレンヒ、スシ、チオオーハ、オート	-	1	_
2, 4, 5, 6-7 > 7 > 7 0 0 4 7 7 9 0 = > 4 &	_	-	
塩化と、二分・ビニカインプ・テルエーテル 共富合植館	5	5	5
ノチルメナナリン・フィテルノナナリレート 共富会権服	-	1	•
ט פֿ ט	1 0	1 0	1 0
T C P	2	2	2
酸化チタン(着色剤)	1	_	-
フタロシアニンフ **- S-2010	5	5	5
重鉛華 3 号	10	1 0	1 0
ペントン 3 4	1	1	1
エロジール200	1	1	1
メチルイソブチルケトン	5	5	5
キシレン	3 1	4 6	3 1

【0096】 【表3】

表3

	静置浸海防汚性試験結果 海中生物の付着面積率%				
浸渍月数	1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月
実施例1	0	0	0	0	0
実施例 2	0	0	0	0	0
実施例3	0	0	0	0	0
実施例4	0	0	0	0	0
実施例 5	0	0	0	0	0
実施例6	0	0	0	0	0
実施例7	0	0	0	0	0
実施例8	0	0	0	0	0
比較例1	0	0	0	0	0
比較例 2	0	0	3	5	10
比較例3	0	0	5	20	30

【0097】表3の防汚性試験結果より明らかなようにピリジンートリフェニルボランおよびロダン銅に加えて無機脱水剤および/またはジンクピリチオンを併用することにより、これらを単独で使用した場合よりも高い防汚性が発現し、長期間に亘って試験片表面への海中生物の付着は認められないが、比較例で示すように、防汚成分がいずれか一方である場合には、短期間でかなりの海中生物の付着が認められる。

【0098】 【表4】

表4 [貯蔵安定性試験]

	貯蔵安定試験結果(40℃)					
浸渍月數	7 日	14日	1ヶ月	3ヶ月		
実施例 1	0	0	0	0		
実施例 2	0	0	0	0		
実施例3	0	0	0	0		
実施例4	0	0	0	0		
実施例 5	0	0	0	0		
実施例 6	0	0	0	0		
実施例7	0	0	0	0		
実施例8	0	0	0	0		
比較例1	Δ	×	×	×		
比較例2	0	0	0	0		
比較例3	0	0	0	0		

【0099】なお、評価基準は、以下のとおり。

○ : ピリジントリフェニルボラン含有量の低下が認められず、また成分の沈降が認められない。

[0100]

○-1: ビリジントリフェニルボラン含有量の低下はない ものの、一部成分が沈降した。

△ : ピリジントリフェニルボラン含有量の低下が認められると共に、成分の沈降がかなり認められる。

【0101】× : 相当量のピリジントリフェニルボランが分解し、全体に固液分離が認められる。

表4の貯蔵安定試験結果より明らかなように、実施例の 防汚塗料では長期間の貯蔵によっても防汚成分の沈降な どが見られなかったが、比較例に示したように無機脱水 剤および/またはジンクピリチオンを用いない組成物で は貯蔵期間が長くなるにつれて成分の沈降が認められた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl . ⁶

識別記号

FΙ

//(A01N 55/08

55:02)